DIE THERMISCHE DISSOZIATION EINIGER SILICOFLUORIDE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER FRIEDRICH-WILHELM-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN

VON

GERHART HANTKE

TAG DER PROMOTION 6. AUGUST 1926

44

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544324_0046

Die thermische Dissoziation einiger Silicofluoride.

Von GERHART HANTKE, Berlin.

Die Salze der Kieselfluorwasserstoffsäure zerfallen beim Erhitzen in ihre Komponenten: $Me^{II}SiF_6 = Me^{II}F_2 + SiF_4$. Diese Dissoziation spielt in einem neuen technischen Verfahren[1] [2]) zur Herstellung von Carbonaten und Salzsäure eine wichtige Rolle, doch finden sich in der Literatur hierüber nur rein qualitative Angaben, die meist schon von beträchtlichem Alter sind. Berzelius erwähnt, daß beim Bariumsilicofluorid alles in ihm enthaltene Siliciumfluorid durch anhaltendes Brennen zu entfernen ist, während das Kaliumsalz selbst bei den höchsten Temperaturen nur einen Teil des Siliciumfluorids abgibt. Nähere Angaben über den Beginn einer merklichen Dissoziation fehlen. Über den entgegengesetzten Vorgang der Dissoziation der Silicofluoride, nämlich die Bildung dieser Salze, existieren Messungen von Truchot[3]), der die Bildungswärme einiger Silicofluoride aus Metallfluorid und Siliciumfluorid bestimmt hat. Die Dissoziation selbst ist dagegen noch nicht untersucht worden. Diese Lücke will die vorliegende Arbeit auszufüllen versuchen, und zwar beschäftigt sie sich hauptsächlich mit den Silicofluoriden des Natriums und Bariums, daneben mit dem entsprechenden Kaliumsalz, das wie jene das größte technische Interesse erlangen könnte, sobald eine brauchbare Spaltung gelungen ist.

A. Die Dissoziation von Barium- und Natriumsilicofluorid.

1. Die statische Methode.

Die zuerst für diese Untersuchungen benutzte Methode war eine einfache statische. Ein Porzellanrohr, das mit Chromnickeldraht bewickelt und mit Diatomitsteinen gegen Wärmeverluste geschützt war, diente als Ofen, in dem sich die zu untersuchende

[1]) E. de Haën, E. P. 222 838 [1924].
[2]) E. de Haën, E. P. 219 971 [1924].
[3]) Truchot, C. r. 98, 1330 [1884].

Substanz in einem Eisenröhrchen — verbunden mit einem Manometer — befand. Seine Temperatur wurde mit einem Nickel-Nickel-Chrom-Thermoelement gemessen Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Enden des Röhrchens betrug weniger als $^1/_2{}^0$.

Die Versuche wurden so vorgenommen, daß die Substanz auf etwa 100 bis 200° erwärmt und gleichzeitig die Apparatur mit einer Quecksilberdiffusionspumpe evakuiert wurde, um alle im Salz enthaltene Luft und Feuchtigkeit zu vertreiben. Merkliche Siliciumfluoridmengen gingen dabei nicht mit fort. Wenn keine Luft- oder Wasserdämpfe mehr aus der Substanz heraustraten, galt sie als versuchsfertig. Der Ofen wurde nunmehr langsam auf eine bestimmte Temperatur geheizt und so lange auf dieser konstant erhalten, bis die Entwicklung von Siliciumfluorid zum Stillstand gelangt war, was mitunter 3—4 Stunden lang dauerte. Da das Gleichgewicht $Me^{II}F_2 + SiF_4 \rightarrow Me^{II}SiF_6$ sich auch in dieser Richtung ziemlich glatt einstellte, war es möglich, durch langsame Abkühlung von einem höheren Dissoziationsdruck zu einem niedrigeren zu gelangen, so daß ein jeder Beobachtungspunkt von beiden Seiten her eingegabelt werden konnte. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 kurz zusammengestellt.

Tabelle 1.

Dissoziationsdrucke von $BaSiF_6$ und Na_2SiF_6, gemessen mit der statischen Methode.

$BaSiF_6$		Na_2SiF_6	
$T^0_{abs.}$	P_{mm}	$T^0_{abs.}$	P_{mm}
690,0	29,0	789,5	19,3
703,5	41,5	817,5	36,3
716,0	63,4	846,0	63,0
727,0	101,9	874,5	101,9
738,0	158,5	902,5	162,9
749,0	246,7	929,5	256,7
754,5	302,7	956,0	386,5
760,0	359,9	982,5	620,1
771,0	537,0		

Hieraus ergeben sich für die Dissoziationswärme des Bariumsilicofluorids nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron 43 000 cal. und für die des Natriumsilicofluorids 28 000 cal. Bei der Dissoziation wird gemäß der Gleichung: $Me^{II}SiF_6 = Me^{II}F_2 + SiF_4$ neben der Gasphase auch eine feste Phase, das Metallfluorid, gebildet. Es könnte nun der Fall eintreten, daß das gebildete Metallfluorid sich im Silicofluorid löst, was wohl denkbar

ist, da beide Salzarten regulär kristallisieren. Damit würde aber eine dritte Phase überhaupt nicht entstehen können — falls eine lückenlose Mischkristallreihe existiert — und das ganze System wäre im unvollständigen Gleichgewicht. Andererseits wäre es auch möglich, daß analog den Ammoniakaten Verbindungen von dem Typus $x\,Me^{II}F_2 \cdot y\,SiF_4$ aufträten.

2. Abbauversuche.

Um diese Fragen zu lösen, wurden nunmehr Bariumsilicofluorid und Natriumsilicofluorid „abgebaut", das heißt, es wurde einer gewogenen Probe der Substanz bei gegebener Temperatur Siliciumfluorid entzogen. Dieses trat in einen Glaskolben ein, der mittels eines Hahnes von der übrigen Apparatur getrennt werden konnte, und dessen Volumen durch Auswägen mit kohlensäurefreiem Wasser zu 242,6 ccm bestimmt worden war. Nachdem sich das Gleichgewicht eingestellt hatte, wurde der Dissoziationsdruck gemessen, der zum Kolben führende Hahn geschlossen und der Kolben, der sich in einem Thermostaten befand, evakuiert. Alsdann wurde der evakuierte Kolben wieder an das Reaktionsgefäß angeschlossen, bei derselben Temperatur wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichts gewartet, evakuiert usw. Unter Vernachlässigung des im schädlichen Raum enthaltenen Gases, das übrigens nur beim erstenmal in die Rechnung eingeht, läßt sich aus dem abgepumpten Gasvolumen, dessen Menge aus dem Volumen des Kolbens, der Temperatur des Thermostaten und dem Gasdruck leicht ermittelt wird, die Zusammensetzung des Bodenkörpers feststellen. Beim Natriumsilicofluorid wurden diese Versuche bei nur einer Temperatur (929,5 ° abs.) vorgenommen, während beim Bariumsilicofluorid drei Isothermen gemessen wurden. Die Gasdrucke wurden in den Figuren 1 und 2 als Abhängige der Zusamensetzung des Bodenkörpers graphisch aufgetragen. Die Kurve des Natriumsilicofluorids zeigt deutlich, daß bei einer Zusammensetzung von 20 Mol-% Natriumfluorid und 80 Mol-% Natriumsilicofluorid die weitere Lösung von Natriumfluorid in Natriumsilicofluorid aufhört, so daß bei diesem Punkte eine gesättigte Lösung von Natriumfluorid in Natriumsilicofluorid vorhanden ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen die Bariumsalze, nur daß hier die gegenseitige Löslichkeit größer ist.

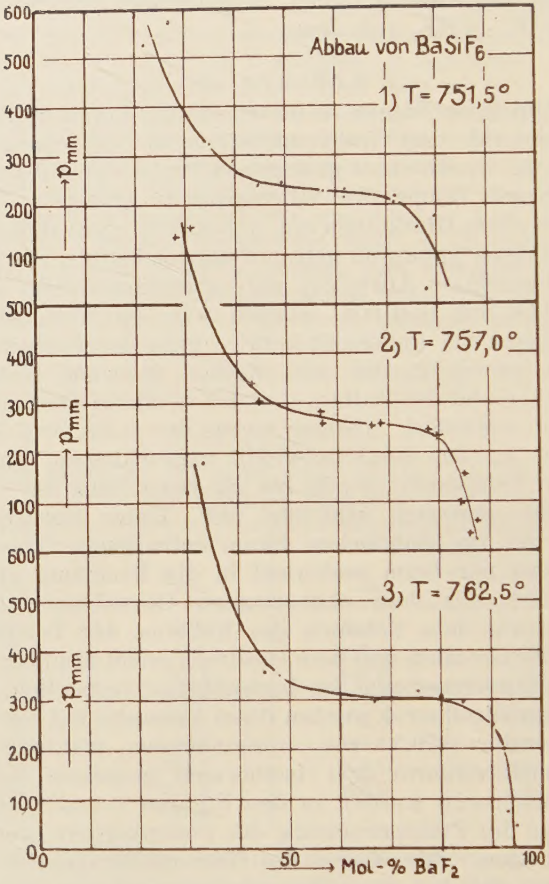
Abbau von $BaSiF_6$
1) T = 751,5°
2) T = 757,0°
3) T = 762,5°
p_{mm}
600
500
400
300
200
100
0
50
100
Mol-% BaF_2

Fig. 1.

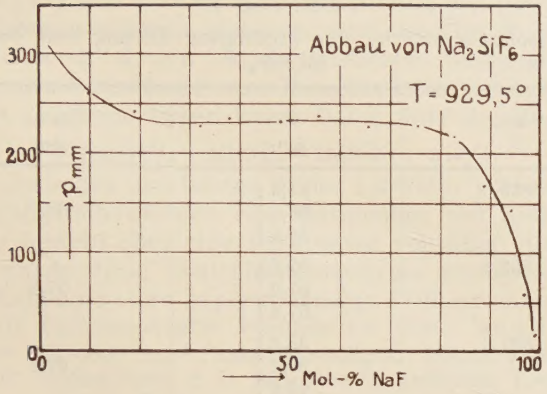

Fig. 2.

Gesättigt ist diese Lösung bei etwa 50 Mol-% Bariumfluorid.

3. Die Dissoziationsspannung der gesättigten Lösungen.

Es wurden jetzt die Dissoziationsspannungen der gesättigten Lösungen gemessen, da sie uns thermodynamisch dieselben Angaben machen, wie die der reinen Stoffe. Beim Bariumsilicofluorid konnte die Dissoziationsspannungskurve mit genügender Sicherheit aus den Daten der Abbauversuche konstruiert werden. Da beim Natriumsilicofluorid jedoch nur eine Isotherme vorlag, wurde eine gewogene Menge dieses Salzes bis auf einen Gehalt von 27 Mol.-% Natriumfluorid abgebaut, so daß die Lösung, selbst bei Änderung der Löslichkeit mit wechselnder Temperatur, stets an Natriumfluorid gesättigt war. Die Ergebnisse der Messung finden sich in Tabelle 2 und der Figur 3, Kurve 1 (s. S. 8), veranschaulicht. Die Kurve zeigt bei etwa 990° abs. einen Knick, der dadurch hervorgerufen wird, daß hier der Mischkristall schmilzt, wie auch durch Beobachtung im offenen Röhrchen nachgewiesen werden konnte. Die Dissoziationswärme der gesättigten Lösung des Natriumfluorids in Natriumsilicofluorid beträgt im unteren Teil der Kurve 27 900 cal., während aus der entsprechenden Dissoziationsspannungskurve des Bariumsilicofluorids ein Wert von 31 800 cal. resultiert.

Tabelle 2.

Die Dissoziationsdrucke der gesättigten Lösung von NaF in Na_2SiF_6.

$T_{abs.}$ °	p. mm	p_{mittel} mm
825,0	32,6 33,0 32,5	32,7
853,0	57,2 57,0 57,4	57,2
881,0	98,8 97,1 95,6	97,2
936,0	248,2 246,3	247,3
991,0	509,6 505,5 506,6	507,2
1018,5	614,3 613,0 611,5	612,9

4. Die Bildungswärmen der Silicofluoride.

Um die Ergebnisse dieser Messungen diskutieren zu können, schien es vorteilhaft, die Dissoziatonswärmen auch auf kalorimetrischem Wege zu bestimmen. Sie lassen sich als Bildungswärmen der Silicofluoride aus den Fluoriden und dem Siliciumfluorid ermitteln:

I. $SiF_{4\,Gas} + 2\,HF_{aq} = H_2SiF_{6\,aq} + 33900$ cal.
II. $2\,Me^{I}OH_{aq} + H_2SiF_{6\,aq} = Me^{I}_2SiF_{6\,fest} + 2\,H_2O + A$ cal.
III. $2\,Me^{I}OH_{aq} + 2\,HF_{aq} = 2\,Me^{I}F_{aq} + 2\,H_2O + B$ cal.
IV. $2\,Me^{I}F_{fest} + aq = 2\,Me^{I}F_{aq} + C$ cal.

$\left.\begin{matrix} I + II \\ -III + IV \end{matrix}\right\}$ $SiF_{4\,Gas} + 2\,Me^{I}F_{fest} = Me^{I}_2SiF_{6\,fest} + D$ cal.

Von diesen Reaktionen ist I von Hammerl und Truchot[4]) gemessen worden. Die Neutralisationswärme von Natriumhydroxyd, Kaliumhydroxyd und Bariumhydroxyd mit Flußsäure haben Thomsen[5]),

[4]) Hammerl und Truchot, C. r. 98, 821 [1884].
[5]) Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. 1.

Guntz[6]) und Petersen[7]) bestimmt, die Daten über die Lösungswärmen stammen von Guntz (l. c.) und Petersen (l. c.). Auch existieren Messungen der Neutralisationswärme von Kieselflußsäure mit Natronlauge. Dagegen liegen keine Daten über die Reaktion:

$$Ba(OH)_2 + H_2SiF_6 = BaSiF_6 + 2\,H_2O$$

vor. Zwischen den beiden in der Literatur vorhandenen Neutralisationswärmen von Natronlauge mit Kieselflußsäure besteht aber eine Diskrepanz von über 10%. Daher wurde diese Neutralisationswärme ebenso wie die von Kalilauge einer experimentellen Prüfung unterzogen.

Als Calorimetergefäß benutzte ich einen Dewarschen Becher von etwa $1^1/_2$ l Fassungsvermögen. Hierin befand sich die mit Bodenkörper, d. h. Silicofluorid, gesättigte Kieselflußsäure, die für die Reaktion im Überschuß vorhanden sein muß, da in alkalischer Lösung eine Zersetzung eintritt:

$$Na_2SiF_6 + 4\,NaOH = Si(OH)_4 + 6\,NaF.$$

Eine bekannte Menge der entsprechenden Lauge, deren Temperaturgang vor der Reaktion beobachtet war, wurde mit der Säure gemischt und der Temperatureffekt mit einem Beckmannthermometer gemessen. Das Volumen der Gesamtflüssigkeit betrug in allen Fällen etwa 500 ccm, der Wasserwert von Calorimeter, Glasrührer und Thermometer war für eine solche Flüssigkeitsmenge durch Eichung mit der Neutralisationswärme von Salzsäure mit Natronlauge zu 13 cal. ermittelt worden. Der im Gefäß an Thermometer und Rührer zurückbleibende Rest der Lauge wurde mit $^1/_{10}$ n-Salzsäure zurücktitriert. Die Normalität der reagierenden Lösungen war etwa 0,5, 0,3 und 0,25.

Die Tabelle 3 gibt die Ergebnisse, die untereinander recht befriedigend übereinstimmen. Auffällig ist, daß

Tabelle 3.

Neutralisationswärme von $^1/_2$ n-H_2SiF_6 in cal. mit:

	Normalität der Lösungen			
	NaOH 0,5	NaOH 0,25	KOH 0,5	$^1/_2Ba(OH_2)$ 0,3
	15 558	13 349	21 266	16 268
	15 569	13 471	21 280	16 303
	15 400		20 940	16 207
	15 662		20 900	16 320
Mittel:	15 548	13 410	21 097	16 275

[6]) Guntz, Ann. chim. phys. (6) 3, 18 [1884].
[7]) Petersen, Z. phys. Ch. 4, 384 [1889].

bei der Neutralisation von Natronlauge zwei von der Konzentration abhängige Wärmetönungen gefunden wurden. Die beiden gleichen Zahlen finden sich

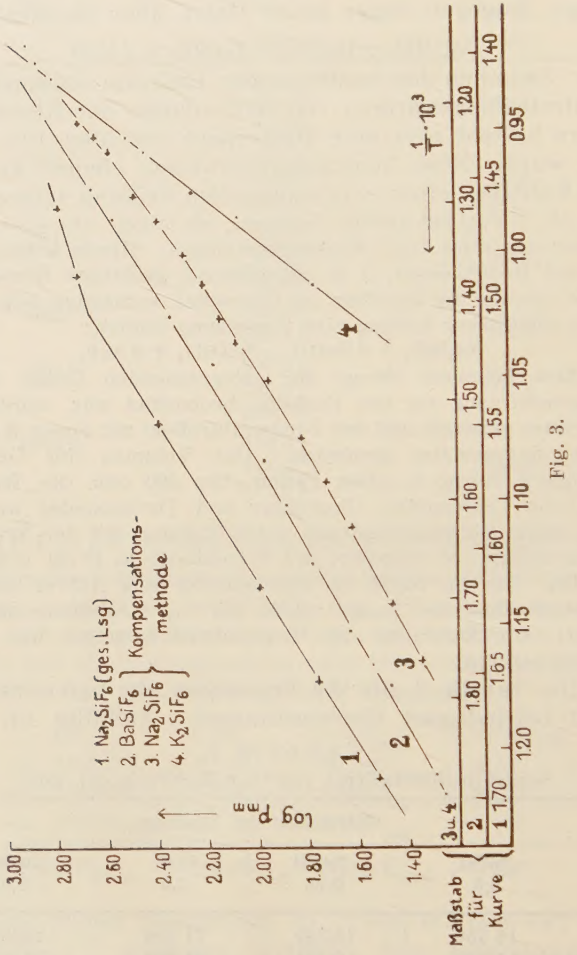

Fig. 3.

auch mit geringen Abweichungen in der Literatur vor. Thomsen[8]) gibt den Wert von 13 300 cal. an, das Mittel von meinen Messungen mit $^1/_4$ n-Lösungen ist 13 400 cal.

[8]) Thomsen, Thermochem. Unters. Bd. 1.

Truchot[9]) findet 15 800 cal., mein Mittelwert aus den $^1/_2$ n-Lösungen beträgt 15 550 cal. Der Unterschied von 2150 cal. ist folgendermaßen zu erklären. Trotzdem auch bei den $^1/_4$ n-Lösungen die Kieselflußsäurelösung mit Natriumsilicofluorid gesättigt war, entstand kein Niederschlag von Natriumsilicofluorid, sondern das hinzugefügte Volumen von 250 ccm verdünnter Natronlauge genügte, um sämtliches Salz in Lösung zu halten. Im anderen Fall, bei den $^1/_2$ n-Lösungen jedoch, fiel ein dicker gallertartiger Niederschlag aus. Eine Analyse der unter denselben Bedingungen wie im Calorimeter mit $^1/_2$- und $^1/_4$ n-Lösungen ausgeführten Neutralisation ergab folgendes Resultat:

	$^1/_2$ n	$^1/_4$ n
in Lösung	0,028	0,027
gesamt gebildet	0,048	0,024
ausgefallen	0,020	0,000

Die erste Zeile gibt die in der $^1/_2$ n- bzw. $^1/_4$ n-Lösung gefundene Menge Natriumsilicofluorid in Mol an, die gelöst war; die zweite Zeile gibt die bei der Reaktion überhaupt gebildete Menge Natriumsilicofluorid ebenfalls in Mol an. Die Differenz beider ist offenbar gleich der ausgefallenen Menge Natriumsilicofluorid. Der Unterschied zwischen den beiden calorimetrischen Werten von 2150 cal. ist also die Fällungswärme von 0,020/0,048 Mol Na_2SiF_6. Für die 0,028/0,048 Mol Natriumsilicofluorid, die noch in Lösung sind, ergibt sich also ein Wert von $\frac{2150 \cdot 0{,}028}{0{,}020} = 3000$ cal. Dieser Betrag ist also noch zu dem für die $^1/_2$ n-Lösungen erhaltenen Wert der Neutralisationswärme von 15 500 cal. zu addieren, um auf den Wert für festes Natriumsilicofluorid zu kommen. Dieser beträgt demnach 18 550 cal., und die Lösungswärme des Natriumsilicofluorids in Wasser also 5150 cal. Eine Überschlagsrechnung über die Lösungswärme des Natriumsilicofluorids aus der Veränderlichkeit seiner Löslichkeit in Wasser liefert einen Wert von 3470 cal. Da die Lösung in unserem Falle aber noch reichlich überschüssige SiF_6-Ionen besitzt, so ist die Löslichkeit des Natriumsilicofluorids bedeutend herabgesetzt, und wahrscheinlich wird auch die Lösungswärme sich verändert

[9]) Truchot, C. r. 98, 1330 [1884].

haben. Die Differenz zwischen 3470 und 5150 cal. erscheint daher ganz plausibel. Kalium- und Bariumsilicofluorid sind bedeutend schwerer löslich als das Natriumsalz, so daß bei den anderen Messungen eine solche Korrektur nicht notwendig ist.

Die Berechnung der Bildungswärmen der Silicofluoride sei nun nach dem oben gegebenen Schema mit Hilfe dieser Daten durchgeführt:

$$\begin{array}{lll}
SiF_4Gas + 2HF_{aq} & = H_2SiF_{6aq} & + 33\,900 \text{ cal.} \\
2\,NaOH_{aq} + H_2SiF_{6aq} & = Na_2SiF_{6fest} & + 2\,H_2O + 37\,110 \text{ cal.} \\
2\,NaOH_{aq} + 2\,HF_{aq} & = 2\,NaF_{aq} & + 2\,H_2O + 32\,540 \text{ cal.} \\
2\,NaF_{fest} + aq & = 2\,NaF_{aq} & - \ 1\,200 \text{ cal.} \\
\hline
SiF_4Gas + 2\,NaF_{fest} & = Na_2SiF_{6fest} & + 37\,270 \text{ cal.}
\end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
SiF_4Gas + 2\,HF_{aq} & = H_2SiF_{6aq} & + 33\,900 \text{ cal.} \\
2\,KOH_{aq} + H_2SiF_{6aq} & = K_2SiF_{6fest} & + 2\,H_2O + 42\,200 \text{ cal.} \\
2\,KOH_{aq} + 2\,HF_{aq} & = 2\,KF_{aq} & + 2\,H_2O + 32\,200 \text{ cal.} \\
2\,KF_{fest} + aq & = 2\,KF_{aq} & + \ 7\,200 \text{ cal.} \\
\hline
SiF_4Gas + 2\,KF_{fest} & = K_2SiF_{6fest} & + 51\,100 \text{ cal.}
\end{array}$$

$$\begin{array}{lll}
SiF_4Gas + 2\,HF_{aq} & = H_2SiF_{6aq} & + 33\,900 \text{ cal.} \\
Ba(OH)_2aq + H_2SiF_{6aq} & = BaSiF_{6fest} & + 2\,H_2O + 32\,600 \text{ cal.} \\
Ba(OH)_2aq + 2\,HF_{aq} & = BaF_{2aq} & + 2\,H_2O + 32\,400 \text{ cal.} \\
BaF_2fest + aq & = BaF_{2aq} & - \ 1\,900 \text{ cal.} \\
\hline
SiF_4Gas + BaF_{2fest} & = BaSiF_{6fest} & + 32\,200 \text{ cal.}
\end{array}$$

Truchot (l. c.) hat die Bildungswärme von Natriumsilicofluorid und Kaliumsilicofluorid aus der Wärmetönung berechnet, die beim Einleiten von Siliciumfluorid in die wässerige Lösung der Fluoride bei Zimmertemperatur frei wird. Er gibt für die Reaktion

$$SiF_4Gas + 2\,NaF_{fest} = Na_2SiF_{6fest}$$

den Wert von 35 400 cal., für die entsprechende Reaktion des Kaliumsalzes den Wert von 52 800 cal. an. Die Übereinstimmung zwischen diesen und den aus den Neutralisationswärmen berechneten Wärmetönungen ist recht gut. Die Abweichung liegt durchaus in dem zu erwartenden Sinne, da bei den Versuchen Truchots sicherlich eine gewisse Menge Natriumsilicofluorid in Lösung geblieben ist. Da nun eine gesättigte Lösung von Fluorid in Silicofluorid dieselbe Verdampfungstension hat wie das reine Silicofluorid, so sind die den Bildungswärmen äquivalenten Dissoziationswärmen der gesättigten Lösungen von Fluorid in Silicofluorid zum Vergleich heranzuziehen. Es ergibt sich also folgendes Bild:

	Bildungswärme	Dissoziationswärme
$BaSiF_6$:	+ 32 200 cal.	— 31 800 cal.
Na_2SiF_6:	+ 37 300 cal.	— 28 000 cal.

Das ist eine erhebliche Diskrepanz für das Natriumsalz, die aber möglicherweise durch den Unterschied der spezifischen Wärmen der Ausgangs- und Endstoffe hervorgerufen wird. Die Messungen der Dissoziationswärmen beziehen sich beim Natriumsilicofluorid auf eine mittlere Temperatur von 600 °, beim Bariumsilicofluorid auf eine mittlere Temperatur von 400 °, während die calorimetrischen Messungen bei Zimmertemperatur vorgenommen wurden. Man muß also die Differenz von 9000 cal. beim Natriumsilicofluorid als die Veränderlichkeit der Dissoziationswärme mit der Temperatur (dU/dT) veranschlagen. Aus der Temperaturdifferenz von 600 ° berechnet sich beim Natriumsilicofluorid ein mittleres dU/dT von 15. Beim Bariumsilicofluorid scheint dU/dT keinen merklichen Wert zu besitzen. Die Differenz von 400 cal. liegt bei der Berechnung der Dissoziationswärme sicherlich innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit. Es wurde versucht, diese Befunde über die Veränderlichkeit der Dissoziationswärmen mit der Temperatur zu prüfen. Leider liegen keine Messungen über die spezifischen Wärmen der Silicofluoride, des Bariumfluorids und des Siliciumfluorids vor, so daß nur eine ungefähre Schätzung vorgenommen werden konnte. Die spezifische Wärme des Natriumfluorids ist bekannt, sie beträgt etwa 12,5 bei 600 ° abs., wie sich aus einer Extrapolation der Messungen von Brönsted[10]) ergibt. Für das Siliciumfluorid wurde in Analogie zu den spezifischen Wärmen von Tetrachlorkohlenstoff und Siliciumtetrachlorid der Wert $C_p = 23$ verwandt. Beim Bariumfluorid und bei den Silicofluoriden wurde die Gültigkeit des Gesetzes von Kopp vorausgesetzt und mit Ausnahme von Natrium, für das sich aus einer Extrapolation der Messungen von Griffith[11]) ein Wert von 9 ergibt, und Barium, dessen Atomwärme nach Nordmeyer und Bernoulli[12]) ebenfalls 9 beträgt, für die mittlere Atomwärme bei

[10]) Brönsted, Z. Elektroch. **20**, 554 [1914].

[11]) Griffith, Phil. Mag. **39**, 143 [1895].

[12]) Nordmeyer u. Bermoulli, Verh. D. phys. Ges. **9**, 157 [1907].

600 ° abs. der Wert 6 angenommen. Diese Größe für die Atomwärme läßt sich dadurch rechtfertigen, daß bei der Berechnung der spezifischen Wärmen der betreffenden Elemente mit der Lindemann schen Schmelzpunktsformel und der empirischen Gleichung von Nernst—Lindemann:

$$C_v = \frac{3}{2} R \left[\frac{\left(\frac{\beta\nu}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\beta\nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta\nu}{2T}} - 1\right)^2} \right]$$

für die Atomwärmen bei 600 ° abs. tatsächlich Werte herauskommen, die nahe bei 6 liegen.

Reaktion: $BaSiF_6 = BaF_2 + SiF_4$
spez. Wärme: $-51 + 21 + 23 = -7 = \Sigma C_p$
Reaktion: $Na_2SiF_6 = 2\,NaF + SiF_4$
spez. Wärme: $-60 + 25 + 23 = -12 = \Sigma C_p$

Das heißt also, mit steigender Temperatur wird die zur Dissoziation benötigte Wärmemenge in beiden Fällen geringer. Um die aus den Dissoziationsversuchen gefundenen Absolutwerte auf Zimmertemperatur zu reduzieren, sind die absolut genommenen Produkte aus ΣC_p und der Temperaturdifferenz zu addieren. Diese Korrektur liegt in dem Sinne, wie es die Versuchsergebnisse fordern. Auch in der Größenordnung des dU/dT ist wenigstens beim Natriumsilicofluorid eine hinreichende Übereinstimmung vorhanden (berechnet — 12, gefunden — 15). Aus der Rechnung ist ebenfalls zu ersehen, daß beim Bariumsilicofluorid der dU/dT-Wert kleiner als beim Natriumsilicofluorid sein muß. Daß zwischen dem experimentell gefundenen ($dU/dT = -1$) und diesem ($dU/dT = -7$) eine Differenz besteht, mag auf die Unsicherheiten der Rechnung zurückzuführen sein.

5. Die Kompensationsmethode.

Eine andere Methode, die zur Messung der Dissoziation der Silicofluoride geeignet schien, ist die von Centnerszwer und Andrussow[13]) beschriebene. Doch mußte in diesem Fall die Lösungswärme der Fluoride in den Silicofluoriden berücksichtigt werden, da auch hier das Auftreten von Lösungen, und zwar von extrem verdünnten, zu erwarten war. Für diese

[13]) Centnerszwer u. Andrussow, Z. Phys. Ch. **111**, 79 [1924].

Messungen wurde folgende Apparatur gebaut: In einem elektrischen Ofen befanden sich zwei kurze Rohre aus schwerschmelzendem Glase. Diese standen untereinander nicht direkt in Verbindung, sondern ein jedes war durch ein Kapillarrohr an je einen Schenkel einer Töplerschen Libelle angeschmolzen. Die Libelle war mit Quecksilber gefüllt; ihre beiden Schenkel standen durch eine Kapillare in Verbindung, die durch einen Hahn geschlossen werden konnte. Von der Libelle führte ein Glasrohr zu einem Differentialmanometer und von hier aus zu einem geschlossenen Quecksilbermanometer. Das Prinzip der Messung beruhte nun darauf, daß, wenn in das eine im Ofen befindliche Glasrohr die Substanz gegeben und die ganze Apparatur unter einen gewissen Siliciumfluoriddruck gesetzt worden war, bei langsamem Anheizen in den beiden gasgefüllten Gefäßen, die bei geschlossenem Hahn der Töplerlibelle ohne jede Verbindung waren und nur mit ihrem Gasdruck auf je eine Quecksilbersäule der Libelle drückten, die thermische Ausdehnung im Reaktionsgefäß durch die Ausdehnung des Gases im anderen Gefäß kompensiert wurde. Wenn nun im Lauf der Messung die dem eingefüllten Siliciumfluoriddruck entsprechende Dissoziationstemperatur gerade überschritten wurde, so reagierte darauf die als Nullinstrument dienende Libelle. Der hierzu notwendige Überdruck lag in der Größenordnung von weniger als 1 mm, so daß schon die Dissoziation einer minimalen Menge Silicofluorid ausreichte, um einen Effekt hervorzurufen. Da gleichzeitig mit der Entwicklung von Siliciumfluorid die Bildung von Metallfluorid vor sich geht, so war auch hier das Auftreten von Lösungen nicht zu vermeiden. Diese Spur

Tabelle 4.

Dissoziationsdrucke von $BaSiF_6$ (Kompensationsmethode).

$T_{abs.}$ °	p mm	Δ cal.
588,7	18,1	
591,4	19,5	
604,1	29,0	26 300
607,4	35,0	
612,3	43,1	26 800
622,6	60,3	
632,1	76,2	26 500
639,3	94,8	
654,7	147,9	
664,6	220,1	
667,3	232,3	
681,6	369,3	27 600
687,7	440,3	
703,1	693,2	Mittel: 26 800

Metallfluorid kann neben dem Silicofluorid nicht als selbstständige Phase existieren und löst sich in ihm zu einer unendlich verdünnten Lösung auf, deren ungefähre Zusammensetzung sich nach einer Überschlagsrechnug zu 0,01 Mol-% Fluorid und 99,99% Silicofluorid ergibt. Der Dissoziationsdruck wurde durch die beiden anderen Manometer gemessen und die zu diesem

Tabelle 5.

Dissoziationsdrucke von Na_2SiF_6 (Kompensationsmethode).

$T_{abs.}$ °	p mm	Δ cal.
567,2	22,6	
586,4	28,9	
614,5	43,1	
631,6	51,5	
650,8	65,4	10 900
676,1	89,6	
694,3	118,2	
694,9	117,9	11 700
704,7	137,2	
705,3	137,8	
724,5	159,6	
741,0	194,1	
760,5	244,9	13 800
775,0	301,1	
781,5	321,1	
782,5	323,3	13 600
785,5	348,6	
802,0	378,5	
807,5	424,1	14 200
812,5	427,4	
822,5	497,8	
839,5	614,5	21 200
841,5	615,2	
843,0	678,2	
846,5	737,5	
848,0	801,0	
849,5	786,4	

Mittel: 14 200

Dissoziationsdruck gehörige Temperatur im Moment, in dem eine Verschiebung der Quecksilbersäule in der Libelle beobachtet wurde, auf dem Millivoltmeter des Thermoelements abgelesen. Ebenso wie bei den Messungen mit der statischen Methode konnte auch bei diesem Verfahren, das ich zur Unterscheidung als „Kompensationsmethode" bezeichnen will, durch Abkühlung des Systems die geringe abdissoziierte Siliciumfluoridmenge wieder in den Bodenkorper hinein„kondensiert" werden, was die Umkehrbarkeit der Gleichung $Me^{II}SiF_6 = Me^{II}F_2 + SiF_4$ beweist. Vor Beginn der Versuche wurde natürlich die Substanz

zur Entfernung von adsorbierter Luft und Wasserdampf schwach erhitzt und an die Pumpe gelegt. Das Siliciumfluorid, mit dem die Apparatur gefüllt wurde, wurde in einem zweiten Ofen aus Bariumsilicofluorid durch Erhitzen hergestellt und in einem vorher evakuierten Kolben aufbewahrt. Beim allmählichen Erhitzen adsorbierte das Salz gewöhnlich etwas Siliciumfluorid, das es bei höheren Temperaturen wieder abgab. Dies konnte jedoch die Messungen nicht stören.

Nach dem geschilderten Prinzip wurden nun Bariumsilicofluorid und Natriumsilicofluorid untersucht. Die Messungsergebnisse finden sich zusammengetellt in den Tabellen 4 und 5 und in der Figur 3, Kurve 2 und 3 (s. S. 8). Die Dissoziationswärmen berechnen sich nach der Gleichung von Clausius-Clapeyron im Mittel für Bariumsilicofluorid zu 26 800 cal. und für Natriumsilicofluorid zu 14 200 cal.

Korrigiert man diese Werte mit den gefundenen dU/dT, so erhält man für die Dissoziationswärme des Natriumsilicofluorids 20 800 cal., für die des Bariumsilicofluorids 26 800 cal. Diese Wärmetönungen beziehen sich aber, wie schon bemerkt, auf die Dissoziation von extrem verdünnten Lösungen der Metallfluoride in den Silicofluoriden. Eine Gegenüberstellung der so erhaltenen Dissoziationswärmen mit den calorimetrisch für die reinen Stoffe erhaltenen gibt folgendes Bild:

Natriumsilicofluorid:	ges. Lsg.	— 37 000 cal.
	∞ verd. Lsg.	— 20 800 „
	Differenz:	+ 16 200 „
Bariumsilicofluorid:	ges. Lsg.	— 31 800 „
	∞ verd. Lsg.	— 26 800 „
	Differenz:	+ 5 000 „

Die hierbei resultierenden Differenzen von 16 200 bzw. 5000 cal. sind nichts weiter als die Lösungswärmen der Fluoride in den Silicofluoriden. Da die Wärmetönung von + 16 200 cal. für den Lösungsvorgang von Natriumfluorid in Natriumsilicofluorid überraschend hoch ist, so wurde versucht sie auf einem anderen Wege zu bestimmen.

Zu diesem Zwecke wurde durch Verreiben von Natriumfluorid und Natriumsilicofluorid im molaren Verhältnis von 1 : 4 eine Mischung hergestellt, die in ihrem Gehalt an Natriumfluorid einer gesättigten Lösung von Natriumfluorid in Natriumsilicofluorid entsprach. Diese Mischung wurde im geschlossenen Rohr im elektrischen Ofen zum Sintern erhitzt und nach der Abkühlung im

Calorimeter in 500 ccm Wasser gelöst. Die dabei entstandene Wärmetönung wurde gemessen und die gelöste Menge des Mischkristalls durch Titration des Natriumsilicofluorids nach mehrfacher Filtration bestimmt. Da beim Erhitzen eine teilweise Dissoziation des Natriumsilicofluorids eingetreten war, enthielt das Präparat neben dem Mischkristall von der Zusammensetzung $NaF \cdot 4\,Na_2SiF_6$ noch überschüssiges freies Natriumfluorid, dessen Menge durch Titration des Natriumsilicofluorids im Präparat bestimmt und bei den thermochemischen Messungen mit in Rechnung gesetzt wurde. Da die Löslichkeit des Mischkristalls nicht erheblich ist, wurden nur verhältnismäßig kleine Temperatureffekte beobachtet, die aber vollkommen reproduzierbar waren und Endresultate lieferten, die recht gut übereinstimmten.

Als Mittel über sieben Versuche erhielt ich — 32 500 cal. für den Vorgang:

$$[NaF \cdot 4\,Na_2SiF_6]_{fest} + aq = NaF_{aq} + 4\,Na_2SiF_{6\,aq}\,.$$

Kombiniert man diese Gleichung mit den Energiegleichungen der Lösung von Natriumfluorid und Natriumsilicofluorid in Wasser, so kommt man zu dem Vorgang der Lösung von Natriumfluorid in Natriumsilicofluorid:

$$\begin{array}{lll}
\text{I. } NaF_{fest} + aq = NaF_{aq} & & -\,600\text{ cal.} \\
\text{II. } 4\,Na_2SiF_{6\,fest} + aq = 4\,Na_2SiF_{6\,aq} & & -\,13\,900\text{ cal.} \\
\text{III. } [NaF \cdot 4\,Na_2SiF_6]_{fest} + aq = NaF_{aq} + 4\,Na_2SiF_{6\,aq} & & -\,32\,500\text{ cal.} \\
\hline
\text{I} + \text{II} - \text{III}: \quad NaF_{fest} + 4\,Na_2SiF_{6\,fest} = [NaF \cdot 4\,Na_2SiF_6]_{fest} & & +\,18000\text{ cal.}
\end{array}$$

Die Lösungswärme von Natriumsilicofluorid wurde aus den Angaben der Löslichkeit im Abegg, Handbuch der Chemie 3,2 berechnet; die Lösungswärme von Natriumfluorid stammt aus einer Arbeit von Guntz (l. c.). Der so erhaltene Wert von + 18 000 cal. für die Lösungswärme stimmt gut überein mit dem aus den Dissoziationsmessungen berechneten von + 16 200 cal. Denn es ist in Betracht zu ziehen, daß der erste Wert für Zimmertemperatur gilt, während der andere für Temperaturen von 500—600° gültig ist, d. h. das dQ/dT ist noch zu berücksichtigen, und über diese Größe wissen wir nichts.

Beim Bariumsilicofluorid resultiert, wie oben gezeigt, für die Lösung von Bariumfluorid in Bariumsilicofluorid eine Lösungswärme von 5000 cal. Da die Abbauversuche nicht so genau sind, daß man aus ihnen die Lösungswärme von Bariumfluorid in Bariumsilicofluorid be-

rechnen könnte, wurde versucht, auf demselben Wege wie beim Natriumsilicofluorid diese Wärmetönung zu ermitteln. Die Löslichkeit des Mischkristalls und daher auch der thermische Effekt im Calorimeter waren aber so klein, daß an eine Messung nicht zu denken war. Ebenso scheiterten Versuche, den Mischkristall in Salpetersäure verschiedener Konzentrationen aufzulösen, aus denselben Gründen. Deshalb wurde diese Bestimmung, die ja auch nicht so wesentlich war, aufgegeben.

B. Die Dissoziation des Kaliumsilicofluorids.

Außer den beiden bisher besprochenen Salzen der Kieselfluorwasserstoffsäure habe ich auch das Kaliumsilicofluorid in derselben Weise zu behandeln gesucht. In diesem Falle war aber die gewöhnliche statische Methode nicht zur Untersuchung geeignet, da das Kaliumsilicofluorid unter diesen Bedingungen erst bei sehr hohen Temperaturen zu dissoziieren beginnt und sich dann außer den technischen Schwierigkeiten auch der Sublimationsdruck des Kaliumfluorids unangenehm bemerkbar macht. Deshalb wurde eine dynamische Methode gewählt, bei der ein Stickstoffstrom langsam über das erhitzte Präparat geleitet wurde. Nachdem er sich mit Siliciumfluorid gesättigt hatte, wurde seine Geschwindigkeit durch Verengung der Röhren bedeutend erhöht. Das mitgeführte Kaliumfluorid schied sich an einer gekühlten Stelle der Apparatur aus, während das Siliciumfluorid vom Stickstoffstrom beim Durchleiten durch ein Gefäß mit Wasser an dieses in Form von Kieselflußsäure abgegeben wurde. Das Kaliumfluorid ließ sich durch Wägen bestimmen, während die Kieselflußsäure mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge titriert wurde. Tabelle 6 gibt eine kurze Versuchsreihe wieder, aus der sich die abnorm hohe Dissoziationswärme von 75 000 cal. berechnet, während die calorimetrischen Messungen (s. o.) etwa 50 000 cal. erwarten ließen. Dieses Resultat läßt sich dadurch erklären, daß sich wie bei den anderen Fällen auch hier Lösungen von Kaliumfluorid in Kaliumsilicofluorid gebildet haben. Da die Versuche bei den höchsten Temperaturen zuerst vorgenommen wurden, sind die bei den danach gemessenen niederen Temperaturen gefundenen Siliciumfluoriddrucke infolge der fortschreitenden Lösung zu klein, und es muß daher eine zu hohe Wärmetönung resultieren. Die

Tabelle 6.

Dynamische Methode. Dissoziationsdruck von SiF_4 über K_2SiF_6

$T_{abs.}$ °	p mm	$T_{abs.}$ °	p mm
985	10,2	1032	69,4
1003	18,5	1050	123,1
1013	25,2	1060	153,4
1022	36,3		

Messungen wurden durch die immer größer werdende Konzentration des Kaliumfluorids in Kaliumsilicofluorid vollkommen unreproduzierbar. Daher ging ich dazu über, die Dissoziationsspannungen von Siliciumfluorid über Kaliumsilicofluorid mit der Kompensationsmethode zu messen. Die Tabelle 7 bringt die Ergebnisse.

Tabelle 7.

Dissoziationsdrucke von K_2SiF_6 (Kompensationsmethode).

$T_{abs.}$ °	p mm	A cal.
697,6	34,5	
723,0	59,5	22 400
760,0	116,8	
776,5	178,3	
800,5	275,8	
802,0	278,9	23 000
805,0	279,4	
811,0	335,5	23 400
813,0	380,4	
813,5	382,1	
833,5	485,4	
833,0	485,6	
857,0	636,8	
858,5	636,2	17 900
863,5	731,5	
865,5	732,1	
877,9	810,7	
878,9	792,4	
879,4	817,8	
		Mittel: 21 200

Reduziert man den hierbei erhaltenen Wert für die Dissoziationswärme von 21 200 cal. auf Zimmertemperatur unter Annahme desselben dU/dT (= — 15) wie beim Natriumsilicofluorid, so ergibt sich ein Wert von 28 500 cal. Die thermochemische Bestimmung der Bildungswärme (siehe oben) des Kaliumsilicofluorids aus

Kaliumfluorid und Siliciumfluorid lieferte 51 100 cal. Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man die Differenz von 51 100—28 500 = 22 600 cal. in Analogie zum Natriumsilicofluorid und Bariumsilicofluorid als die Lösungswärme des Kaliumfluorids im Kaliumsilicofluorid ansieht.

Zusammenfassung.

1. Die Dissoziation der Silicofluoride des Natriums und Bariums beginnt bei 600° abs. merkliche Werte zu erreichen. Der Dissoziationsbeginn des Kaliumsilicofluorids liegt bei etwa 700° abs.

2. Bei der Dissoziation dieser Salze findet neben dem Dissoziationsvorgang in der festen Phase eine Lösung von Metallfluorid in Silicofluorid statt. Hierbei kann man zu gesättigten Lösungen gelangen.

3. Die Dissoziationswärmen der gesättigten Lösungen von Natriumfluorid in Natriumsilicofluorid und Bariumfluorid in Bariumsilicofluorid wurden bestimmt und nach Anbringung einer durch die spezifischen Wärmen verursachten Korrektur in bester Übereinstimmung mit den berechneten Bildungswärmen gefunden.

4. Zur Ermittlung dieser Wärmetönungen wurden die Neutralisationswärmen von Kieselflußsäure mit Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser gemessen. Die Messungen stehen untereinander in bestem Einklang.

5. Die Dissoziationswärmen von unendlich verdünnten Lösungen der Fluoride des Bariums, Natriums und Kaliums in den entsprechenden Silicofluoriden wurden nach einer Kompensationsmethode bestimmt und hieraus die Lösungswärmen der Fluoride in den Silicofluoriden gefunden, die zum Teil durch calorimetrische Messungen bestätigt wurden.

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1924 bis Januar 1926 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Berlin auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Bodenstein unternommen, dem ich zu großem Danke verpflichtet bin. Herrn Dr. G. M. Schwab, Würzburg und Herrn Privatdozent Dr. P. Günther, Berlin, danke ich für ihre fördernden Ratschläge. Für die Temperaturmessungen war mir von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft ein Millivoltmeter überlassen, für das ich ebenfalls bestens danken möchte.

[A. 132.]

LEBENSLAUF.

Ich, Gerhart Hantke, evangelischer Konfession, wurde am 25. Mai 1904 zu Reinickendorf-Berlin als Sohn des Schulrats Max Hantke und seiner Ehefrau Agnes, geb. Bietz, geboren. Ich besuchte die Realgymnasien zu Pasewalk (Pommern), Briesen (Westpr.), Thorn und Jüterbog. Hier bestand ich Ostern 1922 die Reifeprüfung unter Befreiung vom Mündlichen. Seit Sommersemester 1922 war ich zum Studium der Chemie an der Berliner Universität immatrikuliert. Meine Lehrer waren die Herren Professoren Alonso, Binz, Blasius, Bodenstein, Boruttau, Eggert, Hoetzsch, Koehler, Ladenburg, Leuchs, H. Maier, Marckwald, Pringsheim, Rubens, Schlenk, Wehnelt, Wertheimer. — In den Hochschulferien war ich verschiedentlich als Werkstudent im Betrieb und in den Laboratorien der Osram G. m. b. H. tätig. Seit Mai 1925 referiere ich für das Chemische Zentralblatt Arbeiten aus dem Gebiet der physikalischen Chemie und Technologie.

Druck von J. B. Hirschfeld (Arno Pries) in Leipzig.